



AUSLEGESCHRIFT 1 137 815

B 50539 IV c/22a

ANMELDETAG: 30. SEPTEMBER 1958

BEKANNTMACHUNG

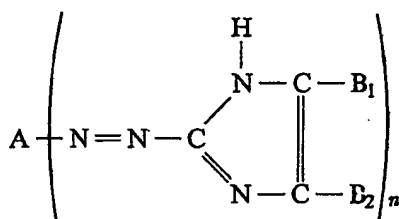
DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 11. OKTOBER 1962

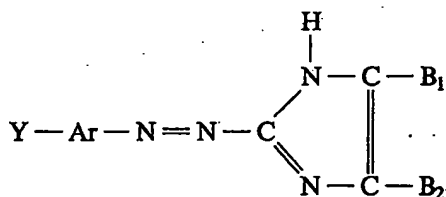
1

Gegenstand des Patents 1 098 642 ist ein Verfahren zur Herstellung kationischer Farbstoffe durch Behandeln sulfonsäuregruppenfreier Azoverbindungen der allgemeinen Formel



worin n eine der Zahlen 1 oder 2, A im Falle von $n = 1$ den einwertigen und im Falle von $n = 2$ den zweiwertigen Rest eines aromatischen diazotierbaren Amins bzw. tetrazotierbaren Diamins und B_1 und B_2 Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und/oder Arylreste bedeuten oder Glieder eines gemeinsamen, nichtaromatischen Rings sein können, mit alkylierenden Mitteln.

Es wurde nun gefunden, daß man einen Teil der im Hauptpatent beschriebenen kationischen Farbstoffe auf vereinfachte Weise erhält, wenn man sulfonsäuregruppenfreie Azoverbindungen der allgemeinen Formel



worin B_1 und B_2 die angegebenen Bedeutungen haben, Ar ein gegebenenfalls substituierter o- oder p-Arylrest der Benzol- oder Naphthalinreihe und Y ein als Anion abspaltbarer Substituent ist, mit alkylierenden Mitteln behandelt und die erhaltenen Farbsalze mit primären oder sekundären Aminen oder N-substituierten Säureamiden umsetzt.

Die Ausgangsstoffe des vorliegenden Verfahrens lassen sich durch Diazotieren aromatischer Amine der Benzol- und Naphthalinreihe, die einen als Anion abspaltbaren Substituenten, z. B. ein Halogenradikal, eine Alkoxy- oder Alkylthiolgruppe tragen, und Kuppeln mit Imidazol oder dessen in 3- und/oder 4-Stellung entsprechend der allgemeinen Formel substituierten Derivaten gewinnen. Die hierbei verwendeten Diazokomponenten und die Substituenten B_1 und B_2 der allgemeinen Formel können

Verfahren zur Herstellung basischer Azofarbstoffe

Zusatz zum Patent 1 098 642

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein

Dr. Hans Baumann

und Dr. Johannes Dehnert, Ludwigshafen/Rhein,
sind als Erfinder genannt worden

2

beispielsweise Halogenatome, Alkyl-, Aralkyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Nitro-, Cyan-, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-, Acylamino-, Alkylsulfon-, Arylsulfon-, Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder — gegebenenfalls substituierte — Carbonsäureamid-, Sulfonsäureamid- oder Arylazogruppen tragen.

Als Alkylierungsmittel sind beispielsweise die Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylhalogenide, wie Methylchlorid, Äthylbromid, Benzylchlorid, Phenacylchlorid, ferner Dialkylsulfate oder Alkylster aromatischer Sulfonsäuren, wie Dimethylsulfat, Toluolsulfonsäuremethylester oder Toluolsulfonsäure-(2-chlor)-äthylester, brauchbar. Die Alkylierung wird in wäßriger Lösung oder Suspension oder in organischen Lösungsmitteln bei normaler oder erhöhter Temperatur vorgenommen. Vorteilhaft arbeitet man in Gegenwart säurebindender Mittel, wie Alkalihydroxyden, Erdalkalioxyden oder -carbonaten. Gleichzeitig mit der Alkylierung des Imidazolringes lassen sich auch im Ausgangsstoff vorhandene, substituierbare Wasserstoffatome enthaltende Gruppen, wie Hydroxyl-, Carbonsäure- oder Amino- gruppen, chemisch verändern, z. B. veräthern, verestern oder alkylieren.

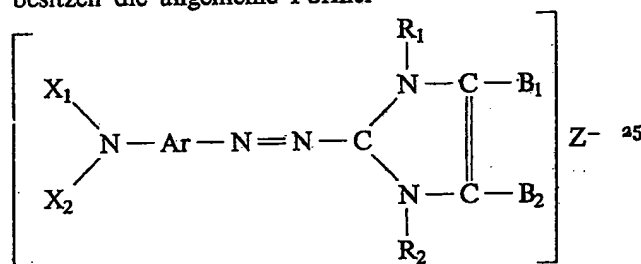
Die für das Verfahren verwendbaren Amine besitzen die Formel $\text{X}_1 - \text{NH} - \text{X}_2$, worin X_1 einen Wasserstoff- oder Alkylrest und X_2 einen Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest bedeutet. Die Umsetzung der, wie beschrieben, erhaltenen Quartärsalze mit den Aminen verläuft sehr glatt und wird vorzugsweise in wäßriger Lösung, im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur, vorgenommen. Ein Zusatz organischer Lösungsmittel oder Erwärmen des Reaktionsge-

misches kann für den Ablauf der Reaktion förderlich sein, insbesondere bei Verwendung wasserunlöslicher oder sehr schwach basischer Amine, z. B. mancher Arylalkylamine. Nach Beendigung der Umsetzung, die papyrographisch leicht verfolgt werden kann, wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern und Aussalzen auf übliche Weise isoliert.

Eine weitere, besonders vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß man die in organischen Lösungsmitteln hergestellten quartären Farbsalze, ohne sie zu isolieren, mit den Aminen umsetzt.

Ferner lassen sich auch N-substituierte Carbonsäureamide, wie Dimethylformamid, die als Lösungsmittel bei der Alkylierung der Azofarbstoffe dienen, zweckmäßig unter Zusatz säurebindender Mittel und bei erhöhter Temperatur, als Überträger des in ihnen enthaltenen Aminrests auf das Farbsalz verwenden.

Die nach dem Verfahren erhaltenen Farbstoffe besitzen die allgemeine Formel



worin Ar, B₁ und B₂ die angegebenen Bedeutungen haben, X₁ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest, X₂ einen Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest, Z⁻ ein Anion und R₁ und R₂ Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylreste darstellen. Sie lösen sich in Wasser mit orangeroter, roter oder violetter bis blauer Farbe. Als basische Farbstoffe können sie zum Färben von Gebilden, wie Fasern, Flocken, Fäden oder Gespinsten aus gebeizter Baumwolle, natürlichen oder synthetischen Polyamiden einschließlich Leder, oder von andern synthetischen Fasern, wie Polyurethanen, Celluloseestern, Polyestern, oder von acrylnitrilhaltigen Gebilden dienen. Insbesondere auf Materialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitril enthaltenden Mischpolymerisaten erhält man durch Masse-, Spinn- oder Badfärben oder Bedrucken Färbungen in sehr echten und reinen Tönen.

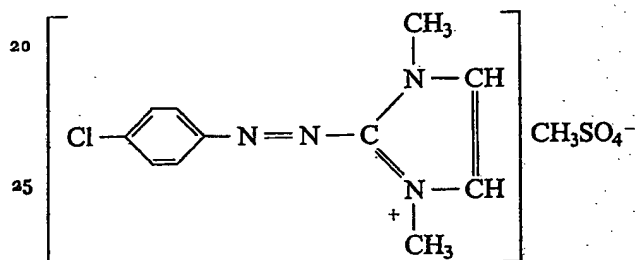
Gegenüber der nach dem Verfahren des Hauptpatents vorgenommenen Herstellung der obigen Farbstoffe, bei der N-substituierte 1,2- oder 1,4-Diaminobenzol- und -naphthalinderivate verwendet werden, die gegen Luftsauerstoff empfindlich und deren Diazoverbindungen zudem wenig reaktionsfähig sind, weist das beanspruchte Verfahren den Vorteil auf, daß hier beispielsweise die in großer Zahl zugänglichen und leicht zu handhabenden 2- und 4-Halogen- bzw. -Alkoxyanilinderivate und primären oder sekundären Amine verwendet werden.

Auch war die eintretende glatte Reaktion überraschend, da bekanntlich Halogenatome am nicht aktivierten Arylrest im allgemeinen sehr fest gebunden sind.

Die in den Beispielen genannten Teile sind, sofern nicht anders bezeichnet, Gewichtsteile. Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent. Raumteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm unter Normalbedingungen.

Beispiel 1

Man stellt durch Methylierung des Monoazofarbstoffs 1-Amino-4-chlorbenzol → Imidazol mit 2 Mol Dimethylsulfat in Chloroform bei 50°C in Gegenwart von 1 Mol Magnesiumoxyd und durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum das gelbe Quartärsalz der Formel

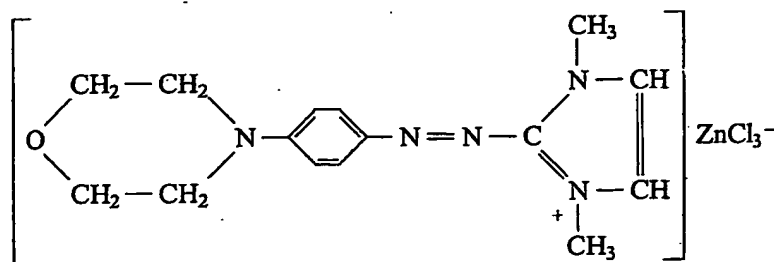


her. 22 Teile dieses Farbstoffs werden in einer Reibschale mit 8 Teilen Wasser angeteigt, mit 30 Teilen 40%iger wäßriger Dimethylaminlösung verrührt und auf dem Wasserbad eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit 500 Teilen Wasser auf, säuert mit Hilfe von 10 Teilen Essigsäure an, fällt den Farbstoff nach Zugabe von 70 Teilen 50%iger Zinkchloridlösung durch Sättigen der Lösung mit Kaliumchlorid aus und isoliert ihn. Er färbt Polyacrylnitrilfasern in echten roten Tönen.

Ähnliche Farbstoffe erhält man bei Verwendung von Diäthylamin, Methyl-2-hydroxyäthylamin, Bis-(2-hydroxypropyl)-amin oder Butyl-2-hydroxyäthylamin an Stelle des Dimethylamins.

Beispiel 2

10 Teile des Farbstoffs der im Beispiel 1 genannten Formel werden als trockenes Pulver innerhalb von 10 Minuten in 40 Teile Morpholin eingerührt, wobei die Temperatur von 25 auf 53°C steigt. Nach 30 Minuten läßt man unter Rühren 100 Teile Eisessig so allmählich einfließen, daß die Temperatur der Mischung nicht über 80°C steigt. Man erhält eine tiefrote Lösung, die mit 2000 Teilen Wasser verdünnt wird. Nach Zugabe von 300 Teilen Natriumchlorid und 60 Teilen 50%iger Zinkchloridlösung erhält man einen kristallisierten Niederschlag, der abgesaugt und bei 50°C getrocknet wird. Man erhält so 12 Teile des Farbsalzes der Formel



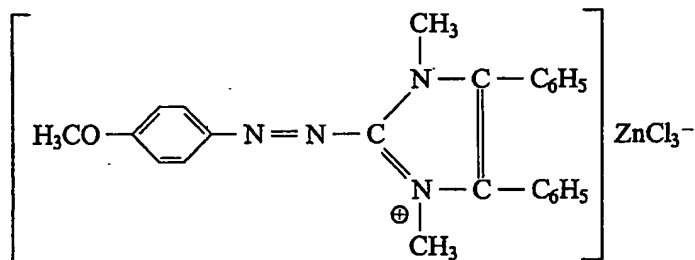
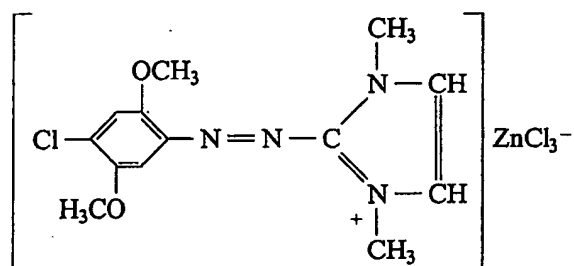
das sich in Wasser mit roter Farbe leicht löst und auf Polyacrylnitrilfasern reine rote Färbungen von vorzüglichen Echtheitseigenschaften ergibt.

Verwendet man statt Morpholin z. B. Pyrrolidin, Piperidin oder Hexamethylenimin, so erhält man blaustichigrote Farbsalze.

Beispiel 3

Der Monoazofarbstoff 1-Amino-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol \rightarrow Imidazol wird bei 50°C, in Chloroform gelöst, mit 2 Mol Dimethylsulfat in Gegenwart von 1 Mol Magnesiumoxyd methyliert. Nach Abdampfen des Chloroforms löst man den Rückstand in Wasser, fällt das Farbsalz als Zinkchloriddoppelsalz aus und trocknet es.

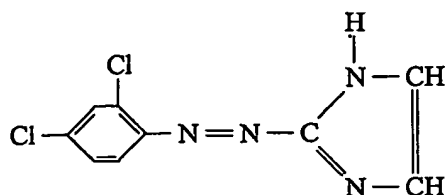
17 Teile des so erhaltenen gelben Farbstoffs, der die Formel



besitzt und Polyacrylnitril in rotstichgelben Tönen färbt, werden mit Hilfe einer Mischung von 30 Teilen Methanol und 20 Teilen Pyridin angerührt. Man gibt 30 Teile Piperidin zu und rührt mehrere Stunden bei Normaltemperatur. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch in einer Mischung von 1000 Teilen Wasser und 30 Teilen konzentrierter Salzsäure eingetragen, worauf man den entstandenen Farbstoff durch Zugabe von 10 Teilen Zinkchlorid und 300 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung ausfällt. Nach Absaugen und Trocknen bei 50°C erhält man ihn in einer Ausbeute von 19 Teilen; er ergibt auf Polyacrylnitrilfasern klare rotviolette Färbungen von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 5

50 Teile des Azofarbstoffs der Formel



besitzt, werden in 100 Teilen Äthanol angerührt und mit 30 Teilen Piperidin versetzt. Unter Temperaturerhöhung von 23 auf 32°C tritt eine Farbvertiefung auf. Nach 2 Stunden gießt man das Reaktionsgemisch in eine Mischung von 30 Teilen Eisessig und 1000 Teilen Wasser und gibt 50 Teile 50%ige wäßrige Zinkchloridlösung und 250 Teile Natriumchlorid zu. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt und bei 50°C im Vakuum getrocknet, wobei man ihn in einer Ausbeute von 16 Teilen erhält. Er löst sich in Wasser mit blaustichigroter Farbe und färbt acrylnitrilhaltige Fasern in klaren rotvioletten Tönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Verwendet man statt Piperidin Morpholin oder Pyrrolidin, so erhält man auf gleiche Weise blaustichigrote Farbstoffe; bei Verwendung von N-Methylanilin ist mehrstündiges Erwärmen auf 80°C notwendig, wobei sich ein Farbsalz bildet, das acrylnitrilhaltiges Material violett färbt.

Beispiel 4

17 Teile des aus dem Monoazofarbstoff 1-Amino-4-methoxybenzol \rightarrow 4,5-diphenylimidazol nach den Angaben des Beispiels 3 erhaltenen Farbsalzes, das die Formel

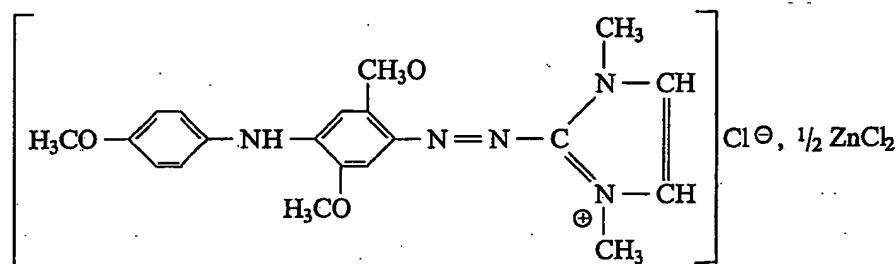
werden mit 200 Teilen Dimethylformamid angerührt. Nach Zugabe von 12 Teilen feingepulvertem Magnesiumoxyd läßt man 65 Teile Dimethylsulfat bei 60°C einfließen und erhitzt die Mischung 8 Stunden in einem siedenden Wasserbad, wobei das aus dem Lösungsmittel abgespaltene Dimethylamin mit dem zur Azogruppe 4-ständigen Chloratom unter Bildung eines roten Farbstoffs reagiert. Dann läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen, verdünnt es mit 1500 Teilen Wasser und arbeitet das durch Zusatz von Natriumchlorid und Zinkchlorid ausgeschiedene Farbsalz wie üblich auf. Es löst sich in Wasser mit roter Farbe und färbt acrylnitrilhaltige Fasern in gelbstichigroten Tönen. Auf die beschriebene Weise erhält man aus den folgenden Komponenten weitere Farbsalze:

Beispiel 6

17 Teile des Quartärsalzes, das aus dem Monoazofarbstoff 1-Amino-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol \rightarrow Imidazol gemäß Beispiel 3 erhalten wurde, werden zusammen mit 8,5 Teilen Natriumacetat und 15 Teilen 1-Amino-4-methoxybenzol etwa 3 Stunden zum Sieden erhitzt, bis der Ausgangsfarbstoff nicht mehr nachzuweisen ist. Man verdünnt die alkoholische Lösung mit 1500 Teilen Wasser, säuert mit 30 Teilen

10 n-Salzsäure an und fällt den entstandenen Farbstoff mit 15 Teilen Zinkchlorid und 250 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung aus. Man saugt

ihn ab, wäscht ihn auf dem Filter mit 50%iger Natriumchloridlösung nach und trocknet ihn bei 50°C im Vakuum. Er besitzt die Formel



und färbt Polyacrylnitril in sehr echten rotvioletten Tönen.

Beispiel 7

In 1000 Raumteile Chloroform trägt man 100 Teile des Farbstoffs 4-Chlor-1-aminobenzol → Imidazol und 20 Teile Magnesiumoxyd ein, erwärmt das Gemisch auf 60°C und läßt bei dieser Temperatur 125 Raumteile Dimethylsulfat zufließen. Man rührt die Mischung noch einige Stunden bei 50 bis 60°C, bis die Methylierung vollständig ist.

Das Ende der Methylierung läßt sich auf folgende Weise bestimmen: Man entnimmt der Umsetzungsmischung eine Probe, fertigt davon ein Papierchromatogramm an und entwickelt dieses mit 40%iger wäßriger Dimethylaminlösung. Der methylierte Farbstoff färbt sich mit Dimethylamin rot, während der nichtmethylierte gelb bleibt. Wenn nach Entwicklung des Chromatogramms einer Probe kein gelber Fleck neben dem roten mehr auftritt, ist der Ausgangsfarbstoff vollständig methyliert.

Man setzt dem Umsetzungsgemisch bei 50 bis 60°C 80 Teile Triäthylamin und nach einigen Minuten 97 Teile N-Phenylpiperazin zu und rührt die Mischung mehrere Stunden bei der gleichen Temperatur, bis chromatographisch kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist. Dann destilliert man unter gleichzeitiger Zugabe von 4000 Teilen Wasser und 250 Teilen 30%iger Essigsäure das Chloroform ab, 45

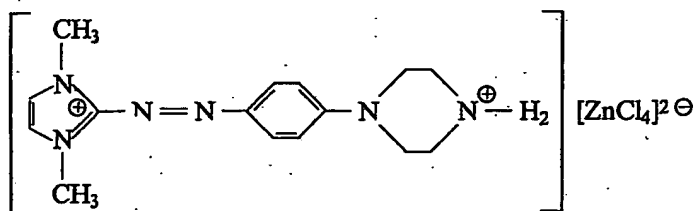
verdünnt den Rückstand mit 8000 Teilen Wasser und fällt den entstandenen Farbstoff nach dem Erkalten mit 2000 Teilen Natriumchlorid und 200 Raumteilen einer 50%igen wäßrigen Zinkchloridlösung als Tetrachlorozinkat aus. Man wäscht das Farbsalz mit verdünnter wäßriger Natriumchloridlösung und trocknet es dann bei 70°C. Man erhält es in Form eines dunkelbraunroten Pulvers, das sich in Wasser mit roter Farbe löst und acrylnitrilhaltige Polymere in echten bordoroten Tönen färbt.

Verwendet man an Stelle von N-Phenylpiperazin 114 Teile N-Benzoylpiperazin, so erhält man einen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften.

Beispiel 8

100 Teile des Farbstoffs 4-Chlor-1-aminobenzol → Imidazol methyliert man wie im Beispiel 6 und gibt in das Umsetzungsgemisch bei 50 bis 60°C nach und nach 126 Teile Triäthylamin und nach 10 Minuten die Lösung von 110 Teilen Piperazin in 1000 Raumteilen Chloroform auf einmal zu. Man rührt die Mischung noch einige Stunden bei gleicher Temperatur bis zur vollständigen Umsetzung, destilliert dann das Chloroform ab und nimmt den Rückstand in 10 000 Teilen 1%iger Essigsäure auf.

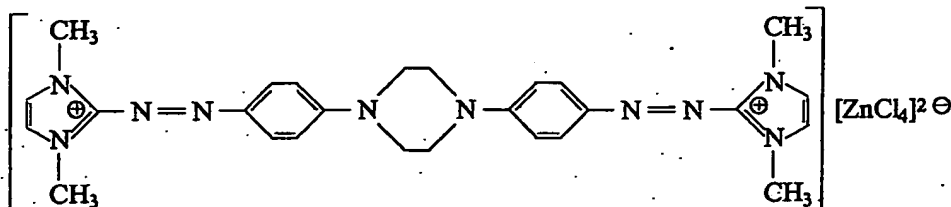
Aus dieser Lösung wird mit 100 Raumteilen einer 50%igen Zinkchloridlösung der Farbstoff der Formel



abgeschieden. Nach Filtrieren, Waschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen bei 70°C erhält man ein dunkelrotes Pulver, das sich in heißem Wasser mit blautichgrüner Farbe löst und Gebilde aus

acrylnitrilhaltigen Polymeren aus essigsauerm Bad in echten bordoroten Tönen färbt.

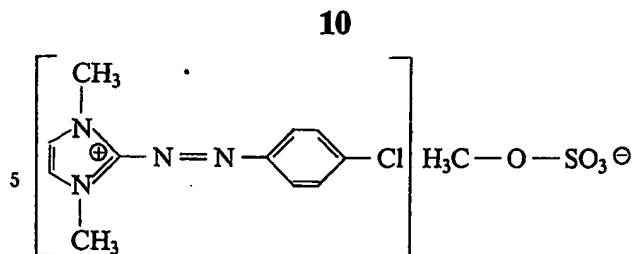
Aus dem Filtrat fällt man durch Zusatz von 1000 Teilen Natriumchlorid den Farbstoff der Formel



der nach Filtrieren, Waschen mit verdünnter Natriumchloridlösung und Trocknen bei 70°C als orangerotes Pulver erhalten wird, das sich in Wasser leicht löst und Gebilde aus acrylnitrilhaltigen Polymeren aus essigsaurem Bad in echten orangeroten Tönen färbt.

Beispiel 9

Den Farbstoff der zweiten Formel aus Beispiel 8 kann man als einziges Umsetzungsprodukt auf folgende Weise erhalten: In eine Lösung von 43 Teilen Piperazin in 250 Teilen Wasser trägt man unter Rühren innerhalb einer Stunde bei 40 bis 50°C 250 Raumteile einer 0,2molaren wäßrigen Lösung des Farbstoffs der Formel

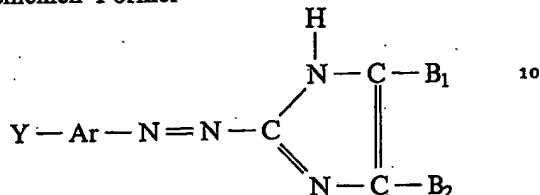


ein und rührt die Mischung so lange, bis chromatographisch kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Dann gibt man zu dem Gemisch 3000 Teile 30%iger Essigsäure und fällt den entstandenen Farbstoff mit 800 Teilen Natriumchlorid und 100 Raumteilen einer 50%igen wäßrigen Zinkchloridlösung aus. Man filtriert ihn ab, wäscht ihn mit 250 Teilen einer halbgesättigten Natriumchloridlösung und trocknet ihn bei 70°C. Der in Form eines orangeroten Pulvers erhaltene Farbstoff ist mit dem zweiten Farbstoff aus Beispiel 8 identisch.

Mit Dimethylsulfat umgesetzter Azofarbstoff	Aminokomponente	Farbton auf Polyacrylnitrilfasern
1-Amino-4-chlorbenzol → 4-phenylimidazol	{ Pyrrolidin Piperidin	Blaustichigrot Bordo
1-Amino-2-chlorbenzol → Imidazol	{ Methylamin Morpholin Pyrrolidin	Rotorange Scharlachrot Rot
1-Amino-2,4-dimethoxybenzol → Imidazol	{ Diäthylamin Bis-(2-hydroxyäthyl)-amin Pyrrolidin	Gelbstichigrot Gelbstichigrot Rot
1-Amino-4-äthoxybenzol → Imidazol	Piperidin	Blaustichigrot
1-Amino-2-methoxybenzol → Imidazol	Morpholin	Rot
1-Amino-2,4-dichlorbenzol → Imidazol	Morpholin	Rot
1-Amino-3,4-dichlorbenzol → Imidazol	Morpholin	Rot
1-Amino-2-methoxy-4-chlorbenzol → 4,5-Di-phenylimidazol	Morpholin	Gelbstichigrot
1-Amino-2-chlor-4-äthylsulfonylbenzol → Imidazol	Piperidin	Rotbraun
1-Amino-4-bromnaphthalin → Imidazol	{ Morpholin Piperidin	Bordo Rotviolett
1-Amino-4-chlorbenzol → Imidazol	{ Methylamin 1-Amino-3-methoxypropan Benzylamin Cyclohexylamin N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan Dipropylentriamin Piperazin	Rotorange Rotorange Rot Rot Rot Rot Scharlachrot
1-Amino-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol → Imidazol	{ Aminobenzol 1-Amino-4-acetylaminobenzol 1-Amino-2,4-dimethoxybenzol 4-Aminodiphenylamin 3-Methoxy-4-aminodiphenylamin	Bordo Rotviolett Violett Blauviolett Blaugrau
1-Amino-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol → 4,5-Di-phenylimidazol	{ Piperidin Dimethylamin Methyl-(β-hydroxyäthyl)-amin Aminobenzol 1-Amino-4-äthoxybenzol 1-Amino-2,4-dimethoxybenzol 1-Amino-4-diäthylaminobenzol 2-Methyldihydroindol	Violett Rotviolett Rotviolett Violett Blauviolett Marineblau Blaugrau Violett

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung basischer Farbstoffe nach Patent 1 098 642, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 sulfonsäuregruppenfreie Azoverbindungen der allgemeinen Formel



worin B₁ und B₂ Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und/oder Arylreste bedeuten, Ar ein gegebenenfalls substituierter o- oder p-Arylenrest der Benzol- oder Naphthalinreihe und Y ein als Anion abspaltbarer Substituent ist, mit alkylierenden Mitteln behandelt und die erhaltenen Farbstoffe mit primären oder sekundären Aminen oder N-substituierten Säureamiden umgesetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
 Französische Patentschriften Nr. 1 145 751,
 1 145 753.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist eine Färbetafel mit Erläuterung ausgelegt worden.